

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020020006387 A

(43)Date of publication of application: 19.01.2002

(21)Application number: 1020000040021

(22)Date of filing: 12.07.2000

(71)Applicant: KOREA INSTITUTE OF
SCIENCE AND
TECHNOLOGY

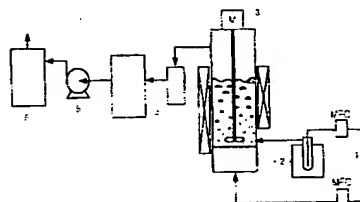
(72)Inventor: CHO, BYEONG WON
CHO, WON IL
LEE, JUNG GI
PARK, DAL GEUN
WOO, JU MAN
YOON, GYEONG SEOK

(51)Int. Cl. H01M 4/04

(54) SURFACE MODIFICATION METHOD OF METAL OXIDE ELECTRODE MATERIAL POWDER FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND SURFACE MODIFIED POWDER PREPARED BY THE METHOD

(57) Abstract:

PURPOSE: A method for modifying the surface of metal oxide electrode material powder for the anode of a lithium secondary battery and a surface-modified electrode material powder prepared by the method are provided, to improve the conductivity and formability of an electrode. CONSTITUTION: The method comprises the steps of loading the metal oxide particles for an electrode which is pretreated in a vacuum oven, into a fluidized bed chemical vaporization reactor; supplying an inert gas into the reactor to fluidize the particles; and supplying an organometallic precursor to the particles by using an accompanying gas, or spraying an organometallic compound-dissolved solution into the particles, to coat the particles by pyrolysis and chemical vaporization, thereby forming a metal or metal oxide coating with a thickness of 1–300 nm. Preferably the coated metal or metal oxide is selected from the group consisting of Li, Al, Sn, Bi, Si, Sb, Ni, Cu, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ag, Zr, Mo, Au, Ru, Pd, In, Pt, Ir, their alloys, and their metal oxides.



copyright KIPO 2002

Legal Status

Date of request for an examination (20000712)

Notification date of refusal decision (00000000)

Final disposal of an application (registration)

Date of final disposal of an application (20021114)

Patent registration number (1003740100000)

Date of registration (20030214)

Number of opposition against the grant of a patent ()

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse ()

Date of requesting trial against decision to refuse ()

2/3

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl.⁷
H01H 4/04(11) 공개번호 특2002-0006387
(43) 공개일자 2002년01월19일

(21) 출원번호	10-2000-0040021
(22) 출원일자	2000년 07월 12일
(71) 출원인	한국과학기술연구원 박호균
(72) 발명자	서울 성북구 하월곡2동 39-1 이중기 서울특별시강남구대치2동65쌍용08동208호 조병원 서울특별시은평구불광동217-9삼익아파트606호 조원일 서울특별시노원구공릉2동230번지현대아파트7동102호 우주만 서울특별시노원구중계1동3블럭주공아파트518동203호 박달근 서울특별시강남구대치동506번지선경아파트5동501호 윤경석 서울특별시동작구사당2동산17번지사당우성003동1302호
(74) 대리인	이재화

심사청구 : 있음

(54) 리튬 이차 전지용 금속산화물 전극 재료 분말의 표면 개질방법, 이 방법으로 제조된 표면 개질 분말

요약

본 발명은, 진공오븐에서 전처리한 전극용 금속산화물 입자를 유동층 화학증착 반응기에 장입하는 단계, 비활성 가스를 상기 반응기에 공급하며 상기 입자를 유동화시키는 단계, 및 상기 입자에 유기금속전구체를 전구체 동반가스에 의해 상기 반응기내로 공급하거나 또는 유기 금속이 용해된 용액을 분사시켜, 열분해 및 화학증착반응에 의해 상기 입자위에 금속 또는 금속산화물을 1~300 nm 두께로 코팅하는 단계를 포함하는 금속산화물 전극재료 분말의 표면 개질 방법이 제공된다. 본 발명에 의해 전극의 전도성이 향상되며 고율충방전특성, 싸이클특성 및 전극용량의 증가가 있던 것에 더하여 전극의 성형성이 우수하였으며, 전극 집전체와의 결합력이 우수하였고 또한 전극 활물질간의 결합력이 우수한, 리튬이차전지의 양극용 금속산화물을 얻을 수 있다. 또한 본 발명은 각종 소형 전자기기, 통신기기 및 전기자동차의 전원을 등 다양한 산업분야에 응용할 수 있는 고성능 리튬전지용 전극의 제조방법을 제공할 수 있으므로, 각종 기기의 국산화, 수입대체 및 수출증대 효과를 가질 수 있다.

도표도

도1

명세서

도면의 간단한 설명

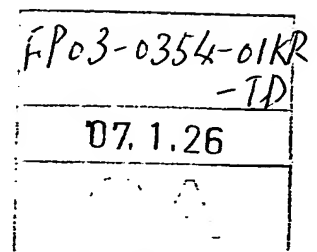
도1은 본 발명에 의한 유동상 화학증착 장치 개략도.

도2는 본 발명 및 종래에 의한 금속산화물재료를 사용한 전극의 용량 및 싸이클특성 시험 결과를 나타낸 그래프.

도3은 본 발명 및 종래에 의한 금속산화물을 사용한 전극의 고율방전특성 시험결과를 나타낸 그래프.

발명의 상세한 설명

발명의 목적



발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 리튬이차전지의 양극으로 사용되는 금속산화물 전극재료 분말의 표면 개질 방법 및 이 방법으로 제조된 표면개질 분말에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 전도성 및 고율 충방전 특성이 우수하고, 전극용량의 증가를 나타내며 싸이클수명 특성이 우수한 리튬이차 전지용 금속산화물 전극 재료 분말의 표면 개질 방법 및 이 방법으로 제조된 표면 개질 분말에 관한 것이다.

현재 리튬 전지에 사용되는 금속산화물은 리튬이차전지인 경우 LiCoO_2 , LiMnO_4 , LiNiO_2 , LiNiCoO_2 , V_2O_5 , V_2O_6 , MnO_2 등이고 리튬일차전지인 경우는 MnO_2 이다. 이들 금속산화물은 낮은 전기전도도를 갖기 때문에 전극으로 사용하기 위해서는 아세틸렌블랙, 카본블랙, 흑연 등의 도전재를 다량 첨가해서 사용해야 한다. 이들 도전재 첨가량이 증가하면 결합제량도 함께 증가되어야 하므로, 결국은 첨가되는 도전체와 결합제량에 대한 최적화가 필요하게 되며, 이에 따른 전극성능의 차이가 발생하게 된다. 예를들어, 활물질, 도전재, 결합제의 혼합상태가 불균일할 경우에는, 전극간의 성능차이가 나타나 결국은 전극성능의 불균일화가 일어나게 되어 전지 신뢰성 면에서 문제를 야기시킨다. 결합제는 활물질의 탈리를 막고 활물질간의 결합력을 높이는 역할을 하지만 과도하게 첨가하게 되면 전극활물질의 감소 및 내부저항의 증가로 전지성능이 저하된다. 따라서 도전재량의 증가만으로 전지성능을 높이는 데에는 한계가 있다. (D. Linden, Handbook of Batteries, McGRAW-HILL INC., New York, pp36.1~36.77, 1995)

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 종래의 기술에서 제안되었던 고율 충방전과정에서 나타나는 내부임피던스증가에 의한 전극용량의 감소와 이에 따른 도전재와 결합제의 최적화에 대한 어려움을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 전도성 및 고율 충방전 특성이 우수하고, 전극용량의 증가를 나타내며 싸이클수명 특성이 우수한 리튬이차 전지용 금속산화물 전극 재료 분말의 표면 개질 방법 및 이 방법으로 제조된 표면 개질 분말을 제공하는 것을 그 목적으로 하고 있다.

발명의 구성 및 작용

이와같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따르면, 진공오븐에서 전처리한 전극용 금속산화물 입자를 유동층 화학증착 반응기에 장입하는 단계, 비활성 가스를 상기 반응기에 공급하여 상기 입자를 유동화시키는 단계, 및 상기 입자에 유기금속전구체를 전구체 동반가스에 의해 상기 반응기내로 공급하거나 또는 유기 금속이 용해된 용액을 분사시켜, 열분해 및 화학증착반응에 의해 상기 입자위에 금속 또는 금속산화물을 1~300 nm 두께로 코팅하는 단계를 포함하는 금속산화물 전극재료 분말의 표면 개질 방법이 제공된다.

또한 본 발명에 따르면, 상기한 바와 같은 방법으로 표면 개질된 전극재료 분말이 제공된다.

본 발명에 따라 코팅되는 금속 또는 금속산화물은 Li, Al, Sn, Bi, Si, Sb, Ni, Cu, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ag, Zr, Mo, Au, Ru, Pd, In, Pt, Ir, 이들의 합금 및 이들의 금속산화물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

유기금속의 용액은 Li, Al, Sn, Bi, Si, Sb, Ni, Cu, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ag, Zr, Mo, Au, Ru, Pd, In, Pt 또는 Ir 금속의 질산화합물 또는 염화화합물을 용해한 용액 전구체를 사용한다.

유기금속 전구체는 $\text{Li}(\text{acetate})$, $(\text{CH}_3)_4\text{Al}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Al}$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Al}$, $(\text{CH}_3)_4\text{Bi}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sb}$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Sb}$, $\text{Ag}(\text{trifluoroacetate})$, $\text{Ag}(\text{acetate})$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SiH}$, $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2$, $\text{Cu}(\text{acac})$, $\text{Cu}(\text{DPM})$, $(\text{hfac})\text{Cu}(\text{I})\text{MP}$, $(\text{Hf}(\text{ac}))\text{Cu}(\text{I})(\text{DMB})$, $(\text{COD})\text{Pt}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NC})_2$, $\text{Pd}(\text{allyl})_2$, $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Pt}(\text{hfac})_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택하여 사용한다.

상기 반응기내의 압력은 금속산화물 입자의 세공 내까지 금속 혹은 금속산화물을 증착시키는 경우 50 torr 미만의 저압으로 유지하고, 금속산화물 입자의 표면에만 증착시키는 경우에는 700~760 torr 의 압력으로 유지하여 증착한다. 화학증착 반응은 반응시간과 박막의 두께등을 고려하여 200~600°C 온도범위에서 실시하는 것이 좋다.

본 발명에서는 유동층 화학증착기술을 이용하였는데, 그 기술을 자세히 설명하면 다음과 같다. 유동층 화학증착기술의 시스템은, 전구체인 유기금속(Metallic Organic Compounds)성분을 공급하기 위한 시스템, 전극재료를 유동화 상태로 만들어서 균일한 코팅효과를 가능하게 하는 가스분산판, 교반기 시스템으로 구성되어 있다. 상기 시스템을 사용하면 ① 전극재료를 반응기에서 효과적으로 유동화시키고, ② 반응기로 공급된 유기금속 전구체가 열에 의해 분해되면서 ③ 금속성분을 기체에서 부유된 상태에 있는 전극재료표면에 균일하게 증착시킬 수 있다.

구체적으로 설명하면, 상기 시스템은 전구체를 유동층으로 손실없이 효과적으로 분사시킬 수 있는 노즐이 구비되어 있고, 반응기온도를 전구체 분해온도로 유지시켜줄 수 있는 반응기 벽면 가열시스템, 전구체가 bubbling할 수 있도록 유지 시켜줄 수 있는 항온조, 비산 전극재료를 재포집할 수 있는 싸이클론 및 스테인레스스틸 망으로 제조된 필터, 반응압력을 1 torr까지 제어할 수 있도록 진공펌프, 압력조절기 및 압력센서 등으로 구성되어 있는 것을 특징으로 한다.

이와 같은 시스템을 사용하면 화학증착 반응에 의해서 전극재료에 다양한 박막 형태의 금속 또는 금속산화물을 코팅할 수 있을 뿐만 아니라 박막의 서페이스 커버리지 (surface coverage), 두께 등을 자유롭게 제어할 수 있다. 또한 한종류의 금속 또는 금속산화물 성분은 물론이고 여러 가지 복합 금속 또는 금속산화물 성분도 순차적으로 혹은 동시에 전극재료에 코팅함으로써 리튬이차전지용 탄소활물질의 표면 개질이 가능하다. 따라서 본 발명의 특징은 유동층기술과 화학증착장치를 결합시켜 단일공정으로 리튬전지용 금속산화물 전극재료를 효과적으로 표면개질 할 수 있는데 있다. 본 발명의 다른 중요한 특징은

공정이 단순하기 때문에 운전이 간편하고, 다양한 반응조건을 반응기상에 입력이 가능하기 때문에 다양한 탄소재료에 대응해서 효과적인 표면개질조건을 쉽게 도출할 수 있으며, 스케일-업에 따라서도 변화되지 않는 유동상내의 열전달 및 물질전달특성 때문에 탄소재료 표면처리 용량 설정에 제한이 없다는 장점이 있다.

이하에서는 본 발명에 의한 유동상 화학증착 장치 개략도를 나타낸 도 1을 참고로 하여 상기 구성요소를 구체적으로 설명한다.

1) 유동화 및 전구체 동반가스 공급시스템(1) : 전극재료의 유동화에 필요한 가스량과 유기금속전구체의 증기압에 따른 정확한 공급을 위한 운반가스를 MFC (Mass flow controller)를 사용하여 조절하였으며, 반응전후의 반응가스와 비활성 가스의 적절한 전환공급을 위하여 3-방 밸브를 설치하였고, 증착물 증기의 역류를 방지하기 위한 체크 밸브가 MFC와 버블러 사이에 설치되어 있다.

2) 유기금속전구체 공급 시스템(2) : 증착물질의 저장과 공급을 위한 버블링 형태의 장치로 버블러에 고체 또는 액체의 증착물질을 넣고 온도를 높여 증기화된 증착물을 공급하는 장치로서 증착물의 정량주입을 위한 증기압을 계산하기 위해 버블러 온도 조절이 중요하므로 정확도($\pm 0.1^{\circ}\text{C}$)가 높은 항온조를 사용하여 온도가 조절되도록 하였다.

3) 유동층반응기(3) : 화학증착에 의한 전구체 분해 반응과 전극재료의 유동화가 동시에 일어나서 전극재료의 표면개질이 진행되는 장치로서 전구체 분사를 위한 노즐관, 용매물질인 전극재료의 공급부, 유동화에 따른 용매물질 혼합을 더욱 용이하게 하기 위한 교반기와 화학증착반응에 필요한 에너지 공급을 위한 히터가 반응기 외벽에 설치되어 있다. 전구체가 공급되는 공급관은 보온을 위해 리본히터로 감겨져 있다.

또한, 반응기내의 용매물질의 교반상태를 더욱 향상시키기 하기 위해서 사용되는 교반장치는 임펠러 날개의 형태, 회전속도, 회전방향 등이 유동화 형태에 크게 영향을 미치므로 전극재료의 특성에 따른 정확한 교반조건 설정이 요구된다.

4) 비산물질 포집 시스템(4) : 유동화 화학증착 반응시 비정상 또는 정상상태 조업에서 비산되어 날아가는 미세전극물질을 포집하고, 반응압력조절에 필요한 압력조절밸브의 보호를 위해 설치하였다.

5) 압력제어시스템(5) : 개질조건 설정을 위해 혹은 재료의 전처리를 위해 반응기 압력조절부분으로 압력 센서, 압력조절밸브, 진공펌프 등으로 구성되었다.

6) 미반응가스 처리시스템(6) : 가연성 미반응가스 및 미반응 전구체 분해물 처리시스템으로서 연소와 세척을 통하여 폐가스를 안전하게 처리하여 방출한다. 이 처리시스템의 자세한 설명은 한국특허번호 제 0238387 호에 상세히 설명되어 있다.

다음은 본 발명의 제조방법으로 만든 금속 또는 금속산화물이 1~300 nm 크기로 압혀진 금속산화물을 활물질로 사용하여 전극을 제조하는 구체적인 방법을 실시 예로, 금속산화물을 입하지 않은 활물질로 전극을 만든 방법을 비교 예로 나타내었다. 또한 이들 방법으로 만들어진 전극의 전극용량 및 싸이클수명 특성을 조사하기 위하여 성능 실험을 실시한 결과를 도2와 도3에 나타내었다. 이러한 실시예는 본 발명의 예시에 불과할 뿐 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

(실시예 1)

유동층 화학증착 반응기에 10~100 μm 이하의 미세한 입자크기인 LiCoO_2 전극재료를(100 $^{\circ}\text{C}$ 진공 오븐에서 2 시간 전처리) 장입하고 질소 혹은 아르곤 같은 비활성 가스를 보내 입자를 유동화 시킨다. LiCoO_2 입자간의 응집방지와 반경 방향의 입자간의 혼합효과를 향상시키기 위해서 특수하게 제작된 양날의 교반기를 200~300 rpm으로 작동시키고 한편 반응기의 온도를 증착에 필요한 온도 200~600 $^{\circ}\text{C}$ 범위까지로 조절한다. 반응기의 압력제어는 LiCoO_2 재료의 세공특성과 밀접한 관련이 있는데, 세공 내까지 금속 혹은 금속산화물을 증착시키려고 하는 경우는 50 torr미만의 저압으로, LiCoO_2 표면에만 증착시키려고 하는 경우는 상압에 가까운 760 torr근처로 반응기 압력을 유지하는데, 본 실시예에서는 후자의 조건으로 실시하였다.

구리 혹은 구리산화물을 박막 혹은 클러스터를 LiCoO_2 재료 표면에 증착시키기 위해서 전구체로 쓰이는 $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ [4N-Bis(1,1,1,5,5,5-Hexafluoro-2,4-pentadionato)copper]가 담긴 버블러의 항온조 온도를 설정된 증기압온도로 맞춘다. 여기서, 설정된 항온조 온도 및 동반가스유량은 단위시간당 공급하고자하는 전구체의 질량에 의해 결정되며, 본 발명의 실시예에서는 항온조 온도 범위는 100~150 $^{\circ}\text{C}$ 그리고 동반가스는 100 cc/min로 하였다. 구리금속을 금속산화물재료 표면 위에 코팅하고자 하는 경우는 반응가스 일부를 수소 가스로 전환(부피비 1:1)시키고, 구리 산화물일 경우에는 공기를 사용하는데 본 실시예에서는 전자의 조건으로 하였다.

이어서 즉시 반응기 후단으로 배출될 수 있는 미반응 전구체는 가연성이므로 반응기 뒷단에 가열된 니크로선으로 구성된 인시너레이터를 설치하여 완전히 연소시킨다. 화학증착반응 시작 전에 반응온도와 유동화상태가 정상상태가 되도록 약 30분정도 유지시키며, 반응기의 압력과 버블러의 압력을 측정하여 상압 또는 감압 하의 실험 설정 값에 맞도록 밸브를 조절한다. 정상상태가 되면 버블러의 밸브를 열어 전구체를 공급하여 화학증착 반응을 수행하여 구리 혹은 구리 산화물이 코팅된 리튬 전지용 금속산화물 전극 재료를 얻었다.

LiCoO_2 양극은 구리가 피복된 LiCoO_2 5.7g, AB 0.6g, PVdF 0.4g의 조성을 적당량의 NMP 및 마세톤에 혼합한 후 적당한 점도가 얻어졌을 때 알루미늄 박판 위에 캐스팅하여 건조시킨 후 압연하여 전극을 얻는다. 탄소음극은 흑연 6g, AB 0.3g, PVdF 0.4g의 조성을 적당량의 NMP 및 마세톤에 혼합한 후 적당한 점도가 얻어졌을 때 구리박판 위에 캐스팅하여 건조시킨 후 압연하여 전극을 얻는다. 리튬이차 전지는 LiCoO_2 양극, PP분리막, 탄소음극을 적용하여 구성하고 1M LiPF_6 가 용해된 EC:DMC 용액을 주입한 후 충방전을 C/3로 양극을 기준으로 한 전극용량 및 싸이클 수명을 조사하였다.

(비교예 1)

LiCoO₂ 양극은 LiCoO₂ 5.7g, AB 0.6g, PVdF 0.4g의 조성을 적당량의 NMP 및 아세톤에 혼합한 후 적당한 점도가 얻어졌을 때 알루미늄 박판 위에 캐스팅하여 건조시킨 후 압연하여 전극을 얻는다. 탄소음극은 흑연 6g, AB 0.3g, PVdF 0.4g의 조성을 적당량의 NMP 및 아세톤에 혼합한 후 적당한 점도가 얻어졌을 때 구리 박판 위에 캐스팅하여 건조시킨 후 압연하여 전극을 얻는다. 리튬이차 전지는 LiCoO₂ 양극, PP분리막, 탄소음극을 적층하여 구성하고 1M LiPF₆가 용해된 EC:DMC 용액을 주입한 후 충방전을 C/3로 양극을 기준으로 한 전극용량 및 싸이클 수명을 조사하였다.

(실시예 2)

다른종류의 금속 및 금속 산화물도 유동층 화학증착 반응장치를 이용하여 LiCoO₂재료에 자유롭게 코팅이 가능하였으며, 본 실시예에서는 루테튬산화물(RuO_x)성분을 LiCoO₂ 재료에 코팅하였으며, 제조 방법은 실시예 1과 동일하다. 다만 사용하는 전극체의 종류를 다르게 하였는데 이 경우 본 실시예에서는 RuCl₄·xH₂O가 용해된 알콜용액을 사용하였으며 주사전자 현미경(SEM) 사진을 통해서도 자유롭게 코팅이 됨을 확인하였다. 전극 및 전지 제조방법도 실시예 1과 동일하였으며, 단지 LiCoO₂ 양극을 루테튬산화물이 피복된 LiCoO₂로 제조하였다. 전지충방전 실험도 실시예 1과 동일하였다.

(실시예 3)

다른종류의 금속 및 금속 산화물도 유동층 화학증착 반응장치를 사용해서 LiCoO₂재료에 자유롭게 코팅이 가능하였으며, 본 실시예에서는 백금산화물(PtO_x)성분을 LiCoO₂ 재료에 코팅하였으며, 제조 방법은 실시예 1과 동일하다. 다만 사용하는 전극체의 종류를 다르게 하였는데 이 경우 본 실시예에서는 H₂PtCl₆·xH₂O가 용해된 알콜용액을 사용하였으며 SEM 사진을 통해서도 자유롭게 코팅이 됨을 확인하였다. 전극 및 전지 제조방법도 실시예 1과 동일하였으며, 단지 LiCoO₂ 양극을 백금산화물이 피복된 LiCoO₂로 제조하였다. 전지충방전 실험도 실시예 1과 동일하였다.

(실시예 4)

다른종류의 금속 및 금속 산화물도 유동층 화학증착 반응장치를 이용하여 LiCoO₂재료에 자유롭게 코팅이 가능하였으며, 본 실시예에서는 루테튬 및 이리듐 복합산화물 성분을 LiCoO₂ 재료에 코팅하였으며, 제조 방법은 실시예 1과 동일하다. 다만 사용하는 전극체의 종류를 다르게 하였는데 이 경우 본 실시예에서는 RuCl₄·xH₂O 및 H₂PtCl₆·xH₂O가 용해된 알콜용액을 사용하였으며 SEM 사진을 통해서도 자유롭게 코팅이 됨을 확인하였다. 전극 및 전지 제조방법도 실시예 1과 동일하였으며, 단지 LiCoO₂ 양극을 루테튬 및 이리듐 복합산화물이 피복된 LiCoO₂로 제조하였다. 전지충방전 실험도 실시예 1과 동일하였다.

도2는 상기의 방법대로 제조한 리튬 이차전지들의 전극용량(LiCoO₂ 활물질 기준) 및 싸이클 특성을 나타낸 것으로 본 발명의 방법으로 제조한 전지들은 전극용량 및 싸이클 수명 특성이 우수하게 나타났다. 그러나, 비교예 1의 방법으로 제조한 전지는 전극용량 및 싸이클 수명 특성이 나쁘게 나타났다.

도3은 상기의 방법대로 제조된 리튬 이차전지(실시예 2, 비교예 1)의 고율방전 1C 특성을 나타낸 것으로 본 발명의 방법으로 제조한 리튬 이차전지의 고율방전 특성이 우수하게 나타났다.

발명의 효과

본 발명은 유동층 화학증착기술에 의해 전극용 금속산화물 표면에 1~300 nm 두께로 금속 또는 금속산화물을 박막 혹은 클러스터 형태로 형성시켜, 전도성 및 고율 충방전 특성이 우수하고, 전극용량이 향상되며 싸이클수명 특성이 우수한 리튬전지용 양극 활물질을 제조하는 방법을 제공한다. 이 방법에 의해 전극의 전도성이 향상되어 고율충방전특성, 싸이클특성 및 전극용량의 증가가 있던 것에 더하여 전극의 성형성이 우수하였으며, 전류 집전체와의 결합력이 우수하였고 또한 전극 활물질간의 결합력이 우수한, 리튬이차전지의 양극용 금속산화물을 얻을 수 있다. 이 결합력의 증가로 국부적인 전극내부 저항이 감소되어 결과적으로 전도성이 향상되고, 또한 금속산화물 활물질이 전자전도통로에서 이탈되는 것을 억제하여 지속적으로 일어나는 전극용량 감소를 줄여 전극특성을 향상시켰다. 한편 전극용금속산화물표면에 형성된 금속 또는 금속산화물층의 일부는 전극용 금속산화물층에 삽입되어 도펀트역할을 함으로써 전극용량의 증가를 가져왔다. 본 발명은 각종 소형 전자기기, 통신기기 및 전기자동차의 전원용 등 다양한 산업분야에 응용할 수 있는 고성능 리튬전지용 전극의 제조방법을 제공할 수 있으므로, 각종 기기의 국산화, 수입대체 및 수출증대 효과를 가질 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

진공오븐에서 전처리한 전극용 금속산화물 입자를 유동층 화학증착 반응기에 장입하는 단계,

비활성 가스를 상기 반응기에 공급하여 상기 입자를 유동화시키는 단계, 및

상기 입자에 유기금속전구체를 전구체 동반가스에 의해 상기 반응기내로 공급하거나 또는 유기 금속이 용해된 용액을 분사시켜, 열분해 및 화학증착반응에 의해 상기 입자위에 금속 또는 금속산화물을 1~300 nm 두께로 코팅하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속산화물 전극재료 분말의 표면 개질 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 코팅되는 금속 또는 금속산화물은 Li, Al, Sn, Bi, Si, Sb, Ni, Cu, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ag, Zr, Mo, Au, Ru, Pd, In, Pt, Ir, 이들의 합금 및 이들의 금속산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 금속산화물 전극재료 분말의 표면 개질 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 유기금속의 용액은 Li, Al, Sn, Bi, Si, Sb, Ni, Cu, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ag, Zr, Mo, Au, Ru, Pd, In, Pt 또는 Ir 금속의 질산화물 또는 염화화합물을 용해한 용액 전구체를 사용하는 것을 특징으로 하는 금속산화물 전극재료 분말의 표면 개질 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 유기금속전구체는 Li(acetate), $(CH_3)_3Al$, $(C_2H_5)_3Al$, $(C_6H_5)_3Al$, $(CH_3)_3Bi$, $(C_6H_5)_3Sb$, $(C_6H_5)_3Sb$, Ag(trifluoroacetate), Ag(acetate), $(C_2H_5O)_4Si$, $(C_2H_5)_3SiH$, $(CH_3)_4Sn$, $(C_6H_5)_4Sn$, Cu(hfac) $_2$, Cu(acac), Cu(DPM), (hfac)Cu(I)MP, (hfac)Cu(I)(DMB), (COD)Pt(CH_3) $_2$, Pt(CH_3) $_2$ (CH $_3$ NC) $_2$, Pd(allyl) $_2$, Ni(C_6H_5) $_2$, Ni(CO) $_4$, Pt(hfac) $_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택하여 사용하는 것을 특징으로 하는 금속산화물 전극재료 분말의 표면 개질 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 금속산화물 입자의 세공 내까지 금속 혹은 금속산화물을 증착시키는 경우 상기 반응기내의 압력은 50 torr 미만의 저압으로 유지하고, 금속산화물 입자의 표면상에만 증착시키는 경우에는 700~760 torr 의 압력으로 유지하는 것을 특징으로 하는 금속산화물 전극재료 분말의 표면 개질 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 화학증착 반응을 200~600°C 온도범위에서 실시하는 것을 특징으로 하는 금속산화물 전극재료 분말의 표면 개질 방법.

청구항 7

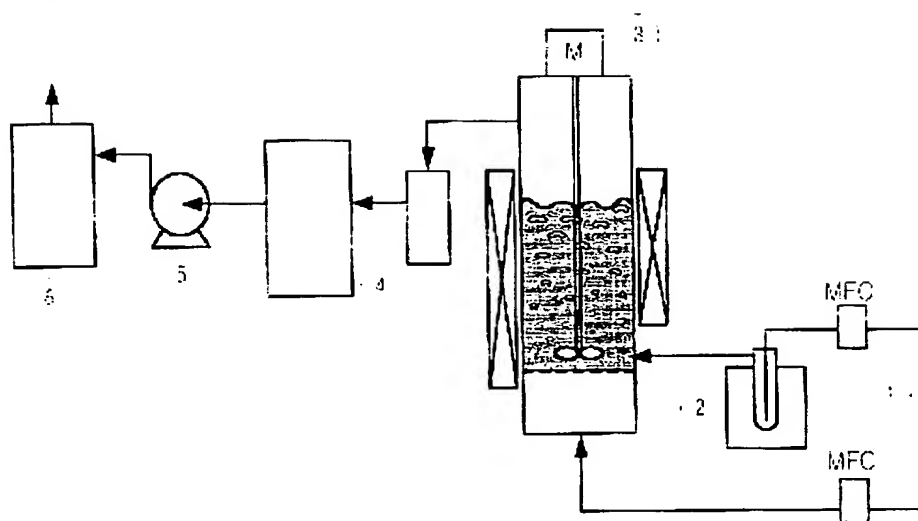
제 1항에 있어서, 상기 전극용 금속산화물 입자는 LiCoO $_2$, LiMn $_2$ O $_4$, LiNiO $_2$, LiNiCoO $_2$, V $_6$ O $_{13}$, V $_2$ O $_5$, MnO $_2$ 에서 선택된 어느 하나로 구성되는 것을 특징으로 하는 금속산화물 전극재료 분말의 표면 개질 방법.

청구항 8

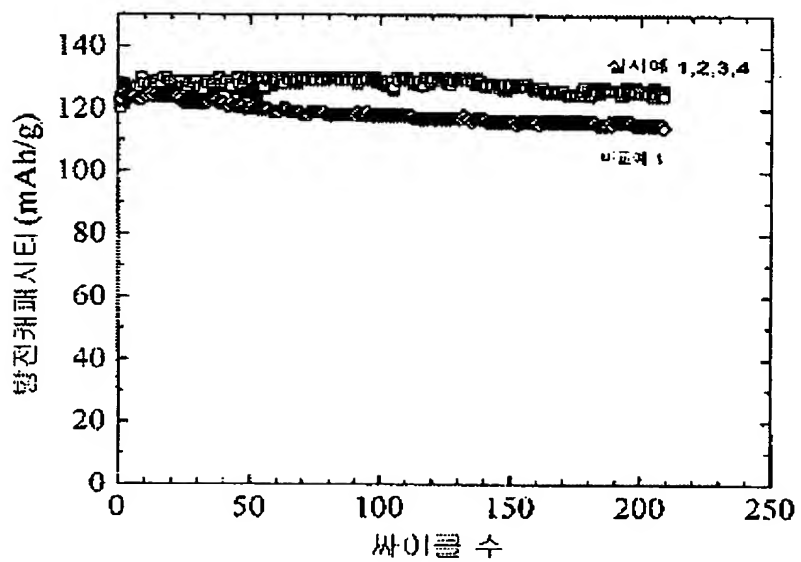
청구항 제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 따르는 방법으로 표면개질된 전극재료분말.

도면

도면1



도면2



도 3

